

Rh/Ys 催化甲醇气相法羰基化制乙酸的反应动力学研究*

柳忠阳 潘平来 黄茂开 王允富 袁国卿 **

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 以新型载体 Ys 与 Rh 生成负载型气-固相催化剂 Rh/Ys, 以 CH_3I 为助催化剂, 在甲醇羰基化制备乙酸的反应中显示了优良的反应活性和选择性. 首先探讨了该催化剂的反应性能, 确定了该反应受动力学区控制; 然后研究了该反应的反应级数, 即反应速率与 Rh, CH_3I 浓度成正比, 与 CH_3OH 和 CO 浓度无关; 最后确定了该反应的表现活化能为 $E_a = 51.02 \text{ kJ/mol}$, 并在此基础上结合 Rh/Ys 的结构特征, 提出了 Rh/Ys 的催化反应机理.

关键词 甲醇 羰基化 乙酸 动力学

采用负载型催化剂气相法催化甲醇羰基化制乙酸, 使反应体系由均相反应变为多相反应, 以利于催化剂的分离和简化工艺, 并可减少反应介质对设备的腐蚀. 在以往的研究中, 多采用催化剂载体为活性炭、石墨、炭黑、13 X 分子筛, 以及无机氧化物 Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZSM-5 等^[1,2]. 在诸多种类的催化剂中, 人们普遍认为以活性炭负载铑催化剂的催化效果最好, 其中 Robinson^[2] 和四川大学^[3] 乙酸研究组分别对上述催化剂在加压和常压下的反应性能进行了系统的报道, 并完成了其相应的动力学研究, 其结果与 Monsanto 的均相反应相类似. 在加压情况下, CH_3I 对反应速度为一级反应, 而在常压下为 1/2.

我们曾报道了一系列以新型碳分子筛 Ys 为载体的不同过渡金属催化剂, 在催化甲醇羰基化制备乙酸的反应中, 具有优于均相铑催化剂的高活性, 并对这类催化剂的制备、结构和性能的关系进行了系统的研究^[3].

本文进一步探讨了其催化甲醇羰基化为乙酸的反应动力学, 并提出了相应的反应机理.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂制备采用文献[4,5]的方法制备.

1995-02-06 收稿, 1995-06-26 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人

1.2 催化反应装置

催化反应是在一个连续流动的反应装置上进行,反应柱长 300 mm, 内径 8 mm 的锆质

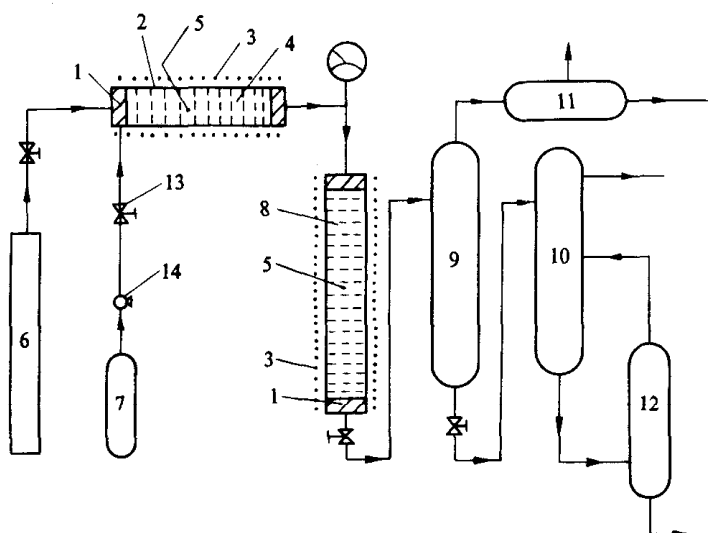


图 1 催化反应装置流程图

1——管内支撑, 2——汽化室, 3——加热套, 4——填料, 5——温度计, 6——CO 钢瓶, 7——原料池, 8——Rh/Ys 催化床, 9——冷却塔, 10——醋酸贮槽, 11——液氮冷阱, 12——废液池, 13——阀门, 14——往复计量泵

管。利用往复循环泵, 将甲醇和碘甲烷混合液注入汽化室汽化, 与 CO 混合后进入反应管, 产物通过冷却塔收集。气相和液相产物分别用气相色谱仪进行定量分析, 其反应装置如图 1 所示。

2 结果与讨论

由于该反应过程中, 在乙酸甲酯生成时释出少量氢碘酸^[4], 氢碘酸极易与普通不锈钢材质中的 Ni, Fe 等元素生成碘盐, 这些碘盐在一氧化碳气氛下将形成金属羰基化合物, 而参与催化甲醇羰基化反应, 为了排除上述影响, 本工作的实验选择了在对氢碘酸极稳定的锆质反应管中进行。

2.1 外扩散对反应速率的影响

图 2 是在相同的反应条件下, 通过改变催化剂的用量, 测定进料流速 F_0 (mol/min), 考察甲

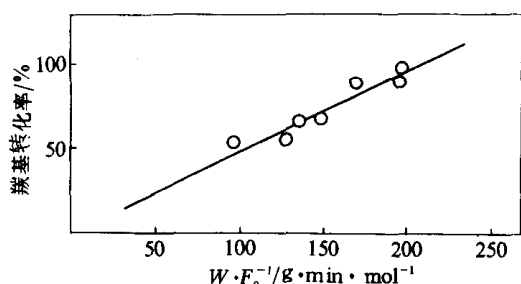


图 2 外扩散对反应速率影响

反应条件: 温度为 169℃, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}=9:1$ (v/v), Rh 为 1%, 催化剂为 5 g 和 7 g

醇转化率与 W/F_0 关系, 确定外扩散效应对反应控制的影响。实验结果表明, 对于两种不同含量 (W) 的催化剂 (5 g, 7 g), 其转化率对 W_0/F 是直线关系, 即该催化剂在 180 ~ 200℃ 的使用区间, 其羰基化动力学控制不受外扩散影响。

2.2 内扩散对羰基化速率的影响

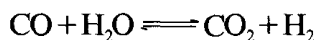
表 1 是不同粒度的催化剂催化甲醇羰基化的结果。如表 1 所示, 催化剂的颗粒度对反应活性无明显的影响, 反应过程不受内扩散的控制。Rh/Ys 催化剂不论颗粒大小, 其选择性均为 99% 以上, 产

表 1 催化剂颗粒度与羰基化的关系^{a)}

颗粒度 / 目	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	W/F_0	产物, V/%						甲醇转 化率/%	选择性 /%
			H_2O	CH_3OH	CH_3I	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3COOH	Me_2O		
30 ~ 50	996	210	1.0	15.8	21.1	41.6	21.3	<1	86	99
60 ~ 90	990	200	1.1	17.1	19.5	40.3	19.6	≤1	83	99
80 ~ 120	986	200	0.9	16.0	20.8	39.1	20.4	<1	84	99

a) 反应条件: 温度为 185℃, 压力为 1.2 MPa, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}=4:1$ (v/v), Rh/Ys 为 9.5 g

物中少量的 Me_2O , 来源于甲醇脱水而成. 随着反应的深入进行, Me_2O 继续羰基化生成 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 反应过程中没有生成像 CO_2 , H_2 等副产物, 即不发生下列水煤气反应.



Rh/Ys 具有的优良的反应性能为研究其动力学数据提供了基础.

2.3 温度对催化反应的影响

甲醇羰基化合成乙酸是一个放热反应:



该反应不仅对铑含量和碘用量有很强的依赖性, 对反应温度更为敏感. 如图 3 所示, 随着温度的升高, 甲醇转化率也随之上升. 当反应温度高于 220°C 时, 其甲醇转化率趋于平缓, 反应体系的助催化剂 CH_3I 含量随反应温度升高而略有下降. 反应温度过高的情况下, 甲醇转化率必然很高, CH_3I 易与 CO 生成 CH_3COI , 大量的 CH_3COI 存在的情况下, 容易变成 I_2 而造成 CH_3I 的部分损失. 同时, 反应温度过高, 放出大量的反应热, 反应过程受传质传热的内孔扩散的影响也就越来越大. 因此在高温反应区间反应控制逐渐转变为内孔扩散控制.

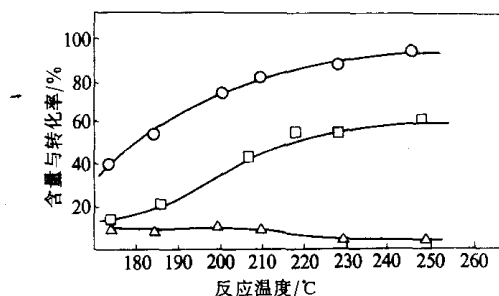


图 3 反应温度与甲醇羰基化关系

○ 为催化剂 9 g, □ 为催化剂 7 g, △ 为催化剂 7 g 时产物中 CH_3I 含量; 反应条件: P_{CO} 为 0.9 MPa, 液体流速为 1 mL/min, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}=7:1$

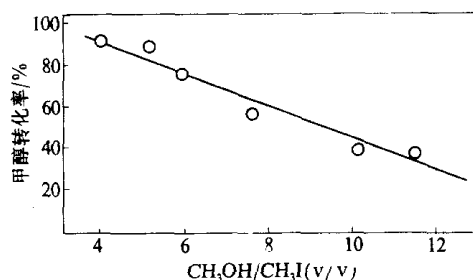


图 4 CH_3I 用量与甲醇转化率的关系

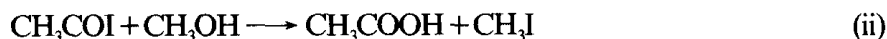
反应条件: 温度为 186°C , P_{CO} 为 1.1 MPa, 催化剂为 8 g, 料速度为 1 mL/min

2.4 碘甲烷浓度对羰基化速度的影响

大量的研究表明, 碘甲烷在羰基化反应中起着关键的作用, 其反应如下:



即碘甲烷与一氧化碳在 Rh 的作用下, 羰基化生成乙酰碘, 然后乙酰碘与甲醇反应生成 CH_3I 和 CH_3COOH .



碘甲烷的浓度在甲醇存在的情况下是平衡的, 与 CO 的作用形成乙酰碘是羰基化反应的关键.

文献中对 CH_3I 在反应中的反应级数的报道, 大都是羰基化率与 $[\text{CH}_3\text{I}]$ 的 1 次方成正比. 本研究中, Rh/Ys 催化剂的研究结果与文献报道相符. 如图 4 所示, 在碘甲烷用量为甲醇的 $1/4 \sim 1/10$ 时, 羰基化率与 CH_3I 用量呈直线关系. 当碘甲烷用量超过甲醇的 $1/3$ 时, 与之对应的线性关系消失了. 这是由于随着碘甲烷的浓度增加, 甲醇浓度相应降低, 反应瞬时生成的

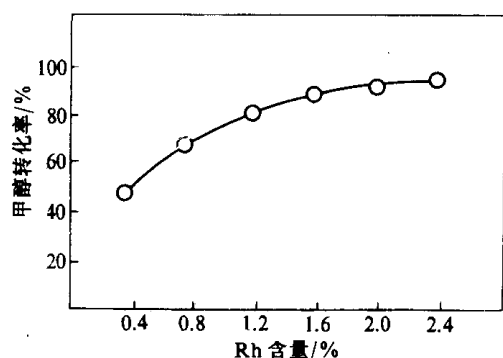


图5 甲醇转化率与催化剂铑含量的关系
反应条件: 温度为 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 催化剂为 5 g, P_{CO} 为 1 MPa, 反应液流速为 60 mL/h, $\text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_3\text{OH}$ 为 0.8 mol

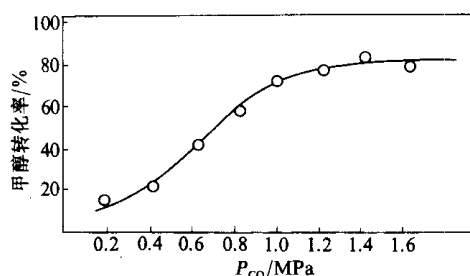


图6 CO 初压与甲醇转化率的关系
反应条件: 温度为 185°C , 催化剂为 8.5 g, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}=7:1$, 液体进料速度为 1 mL/min

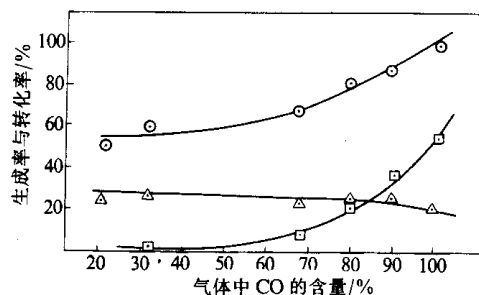


图7 CO 气体纯度对羰基化速度的影响
○ 为甲醇转化率, △ 为醋酸甲酯生成率, □ 为乙酸生成率
反应条件: P_{CO} 为 0.9 MPa, 催化剂为 9 g, 温度为 186°C , $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}=5:5$, 液体进料速度为 1 mL/min

加, 当 CO 的初压达到 1 MPa 时, 甲醇转化率与 CO 的初压无关。

在反应中, 将 CO 与 H_2 , CO_2 , N_2 等惰性气体混合后, 观察混合气体对反应的影响, 其结果如图 7 所示。外加气体对反应选择性无明显的影响, 其反应速度取决于 CO 的分压情况。

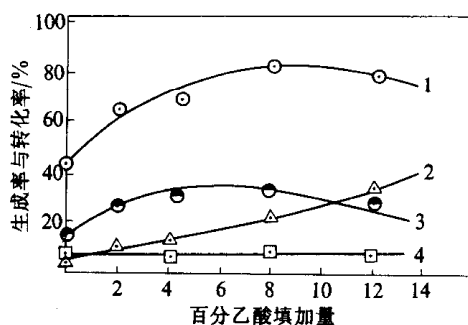


图8 乙酸添加量对甲醇羰基化的影响
1—甲醇转化率, 2—乙酸收率, 3—乙酸甲酯收率, 4—碘甲烷含量。反应条件: 催化剂为 7.0 g, P_{CO} 为 1.2 MPa, 温度为 180°C , $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}=11:1$ (v/v), 液体流速为 1 mL/min

HI 由于没有足够多的甲醇反应返回到 CH_3I 状态, 而造成碘甲烷损失所致。

2.5 铑浓度与羰基化速度的关系

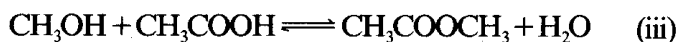
甲醇转化速度随催化剂中铑含量的增加而提高, 当铑含量达到 1.6% 时, 转化率趋于平缓, 如图 5 所示。这一结果与同类气-固相催化剂以及气-液, 气-液-固催化剂中 Rh 浓度与催化速率关系是一致的^[9], 对 Rh 的反应级数为 1。

2.6 CO 初压对羰基化速度的影响

如图 6 所示, CO 的分压与甲醇转化率的关系, 随着 CO 的初压增加, 其反应速率也随之增

2.7 乙酸添加量对羰基化反应的影响

在甲醇均相法制乙酸的研究中, 在反应体系中添加一定量的乙酸, 以增加反应介质的极性, 是提高甲醇羰基化速度的一个重要因素, 图 8 是 Rh/Ys 催化甲醇羰基化反应乙酸加入量与羰基化速率的关系, 由图 8 可以看出, 在一定范围中, 甲醇转化率随乙酸加入量的增加而提高。在反应的初始阶段, 存在着甲醇与乙酸的平衡反应。



随着反应体系中乙酸甲酯的增加, 这种增加主要来源于反应式 (iii) 和羰基化反应产物 (iv), 醋酸的生成来

源于醋酸甲酯与水反应生成. 增加反应体系介质极性有助于产物乙酸的生成.

2.8 反应动力学参数的测定

甲醇羰基化反应气相法动力学研究主要以集中于活性炭负载 Rh 的催化剂为主. 由于我们采用新型的碳材料 Ys 载体的催化剂 Rh/Ys, 采用下列经验速率表达式研究其动力学方程:

$$r_A = KP_{\text{MeOH}}^r P_{\text{MI}}^s P_{\text{CO}}^t, \quad (1)$$

其中 r_A 为单位体积的催化剂单位时间的甲醇摩尔转化率, K 为反应速度常数, P_{MeOH} , P_{MI} , P_{CO} 分别为反应过程中的 MeOH, MeI, CO 的分压,

$$t = \int_0^x \frac{C_{\text{MeOH}}}{r_A} dx, \quad (2)$$

t 为表观接触时间, x 为转化率, C_{MeOH} 为甲醇初始浓度.

由于在反应过程中, CH_3I 浓度始终不变, 故

$$P_{\text{MI}} = P_{\text{MI}_0}, \quad (3)$$

$$\text{甲醇分压为: } P_{\text{MeOH}} = (1-x)P_{\text{MeOH}_0}, \quad (4)$$

$$\text{CO 分压为: } P_{\text{CO}} = (1-x)P_{\text{CO}_0}, \quad (5)$$

其中 P_{MI_0} , P_{MeOH_0} , P_{CO_0} 代表 CH_3I , MeOH, CO 的初始分压.

将 (3), (4), (5) 式代入 (1) 式, (1) 式代入 (2) 式, 则

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^r [1-(P_{\text{MeOH}}/P_{\text{CO}_0})_0 x]^t} = KRTt (P_{\text{MI}}/P_{\text{MeOH}})_0^s (P_{\text{CO}}/P_{\text{MeOH}})_0^t P_{\text{MeOH}_0}^{r+s+t-1}, \quad (6)$$

令 $KRT=K$, 则 (6) 式为

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^r [1-(P_{\text{MeOH}}/P_{\text{CO}_0})_0 x]^t} = Kt (P_{\text{MI}}/P_{\text{MeOH}})_0^s (P_{\text{CO}}/P_{\text{MeOH}})_0^t P_{\text{MeOH}_0}^{r+s+t-1},$$

反应级数由 r , s , t 三者来确定.

若 $r=t=0$, $s=1/2$ 时, 则

$$x P_{\text{MeOH}_0}^{1/2} = t \cdot K \left(\frac{P_{\text{MI}}}{P_{\text{MeOH}}} \right)_0^{1/2};$$

若 $r=t=0$, $s=1$ 时, 则

$$x = t \cdot K \left(\frac{P_{\text{MI}}}{P_{\text{MeOH}}} \right)_0^1.$$

根据对 Rh/Ys 催化剂的反应性能的研究中, 我们将两组不同 $\text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_3\text{OH}$ 比例的配料的羰基化率与表观接触时间的关系的实验结果列于表 2 中.

通过 $x-t$ 作图, 得图 9. 它们分别为两条直线, 即甲醇羰基化率直接与碘甲烷浓度密切相关, 原料中的碘甲烷的浓度越大, 其羰基化速率也就越高, 在表 2 中编号为 15, 16. 可以看到, $P_{\text{CO}}/P_{\text{MeOH}}$ 相同而对应的转化率却不相同, 说明反应的羰基转化速率与甲醇和 CO 分压无关. 这一结果与孟山都, Roth 等人研究的相似, 即甲醇羰基化速度与碘甲烷浓度的一次方成正

表2 甲醇转化率与表观接触时间的关系^{a)}

序号	进料速率/mol·h ⁻¹	表观接触时间/s	羰基化率/%	$P_{\text{MeOH}}/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$(P_{\text{MI}}/P_{\text{MeOH}})_0$	$(P_{\text{CO}}/P_{\text{MeOH}})_0$
1	2.39	0.496	21.1	8.79	0.065	0.468
2	3.13	0.490	24.6	8.69	0.065	0.487
3	1.53	1.008	44.2	7.64	0.065	0.571
4	1.64	0.940	46.1	7.13	0.065	0.689
5	1.72	0.896	40.3	6.80	0.065	0.771
6	1.931	0.804	33.2	7.80	0.065	0.528
7	2.05	0.750	31.0	7.37	0.065	0.629
8	2.06	0.748	33.0	8.18	0.065	0.463
9	2.08	0.744	31.2	8.15	0.065	0.477
10	2.28	0.676	26.2	7.39	0.065	0.625
11	1.86	0.826	37.8	7.24	0.065	0.660
12	1.98	0.776	33.3	6.79	0.065	0.771
13	3.89	0.396	33.4	6.38	0.081	0.484
14	3.34	0.461	45.0	5.58	0.081	0.708
15	2.12	0.727	65.3	4.89	0.081	0.672
16	3.64	0.423	44.2	5.69	0.081	0.672

a) 反应条件: 温度为193℃

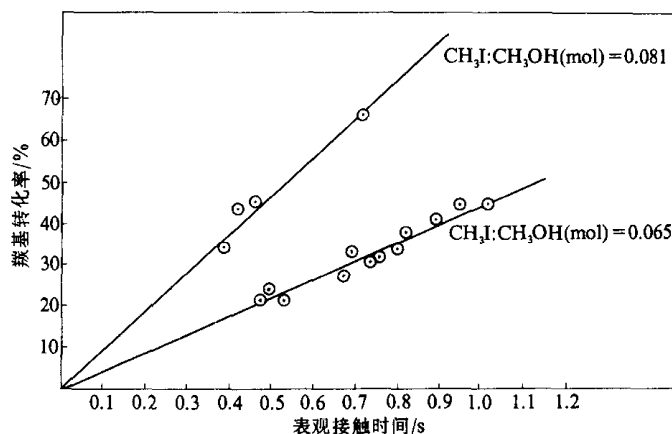


图9 羰基转化率与表观接触时间的关系

比,其反应级数对甲醇为零级,一氧化碳零级,碘甲烷1级。

我们分别对 $\text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_3\text{OH}=1:9$ (v/v) 的条件下,测定了反应速度,发现 $\ln K-1/T$ 为一线性关系,其结果如表3,图10所示。据此求出的表观活化能 $E_a=51.02 \text{ kJ/mol}$ 。

表3 $\ln K-1/T$ 关系

$1/T \times 10^3$	2.15	2.07	2.03	1.99	1.95
$\ln K$	-7.36	-6.96	-6.73	-6.34	-6.18

2.9 Rh/Ys 的反应机理探讨

如图11所示,将 Rh/Ys 置于 CO 中, 200℃ 反应后,该催化剂的红外光谱图在 $2000 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 有多个羰基末端伸缩振动特征峰,说明 Rh/Ys 易与 CO 配位形成多羰基化合物。当通入 CH_3I 时,其特征峰明显下降。结合动力学以及 Rh/Ys 的结构特征,即该催化剂与表面碳形成了 C—Rh 键合^[4],提出了以下可能机理。

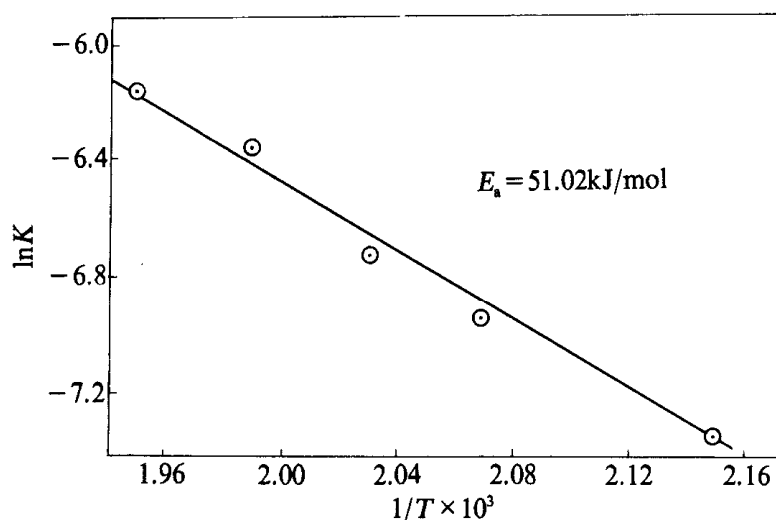
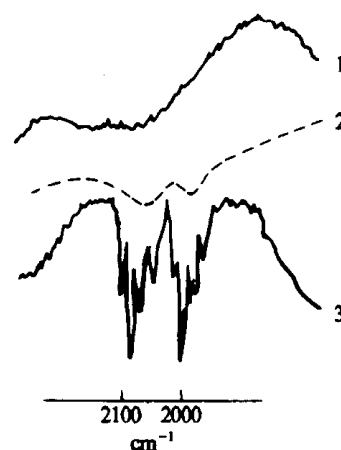
图 10 $\ln K-1/T$ 关系图

图 11 Rh/Ys 的红外光谱图

1——Rh/Ys 在空气中; 2——Rh/Ys 在 CH_3I , CO 气氛中, 通入时间 2 h;
3——Rh/Ys 在 CO 气氛中 (200°C) 3 h 后

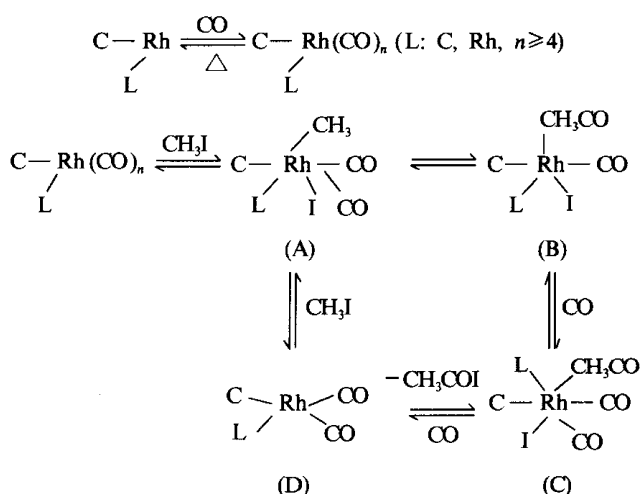


图 12 Rh/Ys 催化甲醇羰基化可能的反应机理

如图 12 所示, 反应活性物种 (D) 易与 CH_3I 氧化加形成活性物种 (A), 活性物种 (A) 与 CO 形成插入反应得到活性物种 (B), 脱去 CH_3COI 后, 返回初始活性物种 (D), 然后 CH_3COI 与 CH_3OH 合成乙酸。

参 考 文 献

- 1 Andrzej Krzywicki, Marek Marczewski. Formation and evolution of the active site for methanol carbonylation on oxide catalysts containing RhCl_3 . J Mol Cat, 1979, 6: 431
- 2 Robinson K K. Kinetic of the catalytic vapor phase carbonylation of methanol to acetic acid. J Cat, 1972, 27: 389
- 3 a) 袁国卿, 黄茂开. 甲醇气相法制备乙酸的 YsRh 催化剂研究. 科学通报, 1992, 37(8): 1 929
b) 袁国卿, 黄茂开. 甲醇气相法合成乙酸镍催化剂 (YhNi) 的研究. 分子催化, 1993, 2: 42
- 4 潘平来, 柳忠阳. 甲醇气相法羰基化制备乙酸的 YsRh 催化剂研究. 中国科学, B 辑, 1995, 25(7): 694 ~ 700
- 5 袁国卿, 黄茂开. 甲醇气相法羰基化制备乙酸的铑催化剂及其制法. CN Patent, 1053019A. 1987-4
- 6 Roth J F. Low pressure process for acetic acid via carbonylation. Chem Tech, 1971, 600
- 7 化学系醋酸组. 常压下甲醇气相法羰基化反应动力学研究. 四川大学学报, 1975, 3: 49
- 8 Dechter Jame J. On the mechanism of a Rhodium-complex-catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid. J Am Chem Soc, 1976, 98: 846